

Über Distyrylpyrylium- und Distyrylpyridiniumsalze

Verkürzte Fassung der
INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

KARL WAGNER

aus Walliswil-Wangen

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1951



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548208_0151

Über Distyrylpyrylium- und Distyrylpyridiniumsalze

Verkürzte Fassung der
INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

KARL WAGNER
aus Walliswil-Wangen

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.
1951

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. R. Wizinger und P. D. Dr. C. Grob.

Basel, den 3. November 1949.

Prof. Dr. M. Geiger-Huber.
Dekan.

Herrn *Karl Wagner* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 3. Nov. 1949 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 3. Nov. 1949 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über Distyrylpyrylium- und Distyrylpyridiniumsalze

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



MEINEN LIEBEN ELTERN

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für Farbenchemie
der Universität Basel auf Anregung von

Herrn Prof. Dr. *R. Wizinger*

ausgeführt.

Vor allem möchte ich an dieser Stelle meinem hoch-
verehrten Lehrer für das mir stets bewiesene Wohlwollen
und die mir zuteil gewordene liebenswürdige Unterstützung
bei der Ausführung vorliegender Arbeit auf das herzlichste
danken.

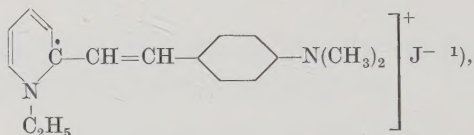
Über Distyrylpyrylium- und Distyrylpyridiniumsalze.

Im D.R.P. 622 211 (1930)¹⁾ wurde der Agfa ein Verfahren geschützt „zur Herstellung photographisch wirksamer Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man Pyridinammoniumsalze, die zwei kondensationsfähige Methylengruppen im Kern enthalten mit aromatischen Aldehyden, die einen basischen oder einen negativen Substituenten enthalten, in solchen Mengenverhältnissen kondensiert,

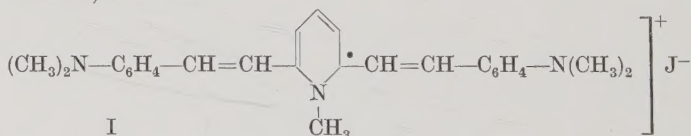
¹⁾ Erdl. XXI, 806.

dass das Kondensationsprodukt den Aldehydrest zweimal im Molekül enthält“. Als Beispiele werden angegeben die Kondensation von Dimethylaminobenzaldehyd mit 2,6-Lutidinjodäthylat, mit 2,4,6-Collidinjodäthylat und von m-Nitrobenzaldehyd mit 2,6-Lutidinium-methylsulfomethylat. Gearbeitet wird in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Piperidin. Ohne dass Analysenzahlen angegeben werden, wird den Produkten die Konstitution von Distyrylpyridiniumsalzen zugeschrieben. Farbtöne und Absorptionsmaxima sind nicht erwähnt.

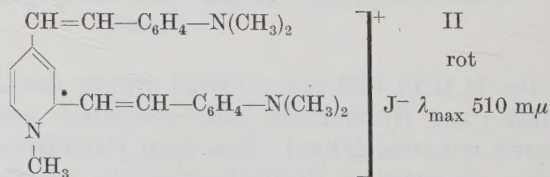
Das Kondensationsprodukt von α -Picolinjodäthylat mit Dimethylaminobenzaldehyd



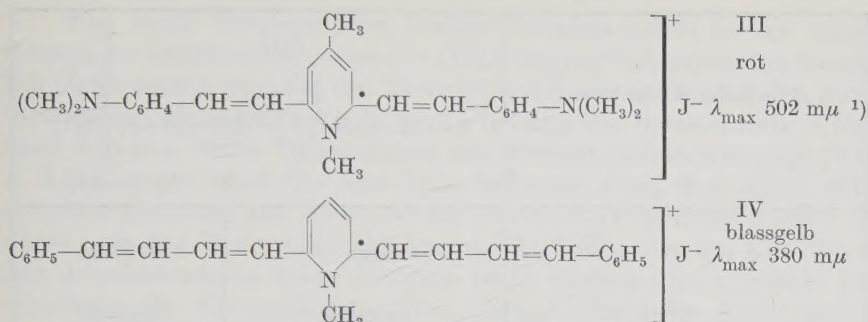
das bekannte Pinaflavol, löst sich in Alkohol goldgelb und zeigt $\lambda_{\max}$ 468 m μ . Wir stellten nun in Anlehnung an die Angaben der Patentschrift das Kondensationsprodukt aus 2,6-Lutidinjodmethylat und Dimethylaminobenzaldehyd her. Es löst sich in Alkohol rot; das Absorptionsmaximum liegt bei rund 500 m μ . Dieser Befund erschien uns zunächst sehr erstaunlich: Das Hinzufügen eines ganzen Dimethylaminostyrylrestes sollte nur den geringen bathochromen Effekt von etwa 30 m μ hervorrufen? Und doch bewies die Analyse, dass der Farbstoff tatsächlich die im Patent behauptete Zusammensetzung besitzt, nämlich



Ebenso wurden nach der Arbeitsweise des Patents aus 2,4-Lutidinjodmethylat und aus 2,4,6-Collidinjodmethylat Distyrylverbindungen (II und III) erhalten. Auch mit Zimtaldehyd und 2,6-Lutidinjodmethylat erfolgte die Kondensation im Verhältnis 2 : 1 (IV). Alle diese Produkte zeigen wieder die auffallend kurzwellige Absorption (Lösungsmittel Alkohol):

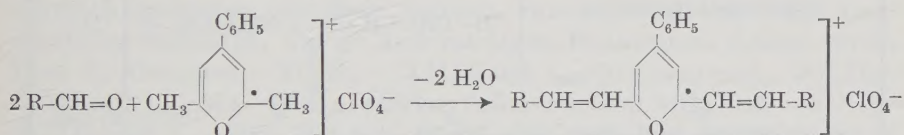


¹⁾ Wenn im folgenden lediglich Carbeniumextremformeln benutzt werden, so geschieht dies der Einfachheit der Darstellung wegen und weil die Carbeniumformeln die wichtigsten Umsetzungen am deutlichsten symbolisieren und für die Systematik sehr zweckmässig sind.



Nach diesen Feststellungen erschien es uns reizvoll, die Klasse der 2,6-Distyrylpyridiniumverbindungen etwas näher zu untersuchen und auch analoge 2,6-Distyrylpyryliumsalze aufzubauen und beide Klassen mit geeigneten Monostyrylverbindungen zu vergleichen, um so Genaueres über die optische Wirkung des zweiten Styrylrestes zu erfahren.

Als Ausgangsmaterial wählten wir das nach der klassischen Vorschrift von A. v. Baeyer & J. Piccard²⁾ aus 2,6-Dimethyl- γ -pyron und Phenylmagnesiumbromid gut zugängliche 2,6-Dimethyl-4-phenylpyryliumperchlorat. Dieses wurde mit folgenden Aldehyden kondensiert: Benzaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal, Dimethyl- und Diäthylaminobenzaldehyd. Beim Erhitzen in Eisessig oder Essigsäureanhydrid tritt in der Hauptsache nur einseitige Kondensation ein. Um die Kondensation im Verhältnis 2 : 1 zu erreichen, mussten die Komponenten — meist ohne Verdünnungsmittel — etwa 15 Min. auf 170° erhitzt werden:



Die folgende Zusammenstellung (S. 2293) orientiert über Lösungsfarben (a) und Absorptionsmaxima (b) der neuen Distyrylpyryliumsalze (Lösungsmittel: Eisessig).

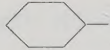
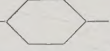
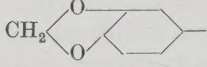
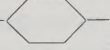
Schon A. v. Baeyer & J. Piccard³⁾ hatten gefunden, dass sich einfache Pyryliumsalze mit Ammoniak und primären Aminen in Pyridin bzw. N-Alkyl- und N-Arylpyridiniumsalze umwandeln lassen. R. Wizinger & A. Bellefontaine⁴⁾ fanden, dass sich auch 2-Styryl-4,6-diarylpyryliumfarbstoffe in gleicher Weise in analoge Pyridiniumfarbstoffe überführen lassen. Wir stellten nunmehr fest, dass der Umsatz auch bei unsern Distyrylpyryliumsalzen gelingt, was

¹⁾ Es ist denkbar, dass die Kondensation auch in 2,4-Stellung erfolgt; Formel III wird daher mit allem Vorbehalt angegeben.

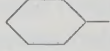
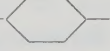
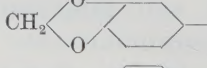
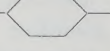
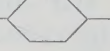
²⁾ A. v. Baeyer & J. Piccard, A. **384**, 215 ff. (1911).

³⁾ A. v. Baeyer & J. Piccard, A. **383**, 211 (1911).

⁴⁾ A. Bellefontaine, Diss. Bonn 1935; s. auch D.R.P. 679 986 (Agfa).

Allgemeine Konstitution		$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{R} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]^+ \text{ClO}_4^-$	
R		a	b (in m μ)
V		orange	492—94
VI	$\text{CH}_3\text{O}-$ 	violettrot	558—60
VII	CH_2 	rotviolett	568—72
VIII	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ 	satt grün	725
IX	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-$ 	tief grün	735

keineswegs mit Sicherheit zu erwarten war. Somit wurde es leicht möglich, die erwünschten Vergleichsreihen zu synthetisieren. Lösungsfarben (a) und Absorptionsmaxima (b) der folgenden Zusammenstellung gelten für die alkoholischen Lösungen.

Allgemeine Konstitution		$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{R} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{A} \end{array} \right]^+ \text{ClO}_4^-$		
R		A	a	b (in m μ)
X		C_6H_5-	blassgelb	375
XI	$\text{CH}_3\text{O}-$ 	C_6H_5-	gelb	408
XII	CH_2 	C_6H_5-	gelb	420
XIII	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ 	C_6H_5-	blaustichig rot	514—16
XIIIa	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ 	CH_3-	blaustichig rot	506—08
XIIIb	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ 	C_2H_5-	blaustichig rot	510
XIV	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-$ 	C_6H_5-	blaustichig rot	514

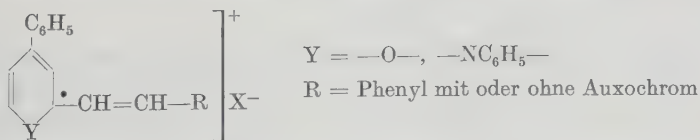
Was beim Vergleich der beiden Tabellen sofort in die Augen springt, ist die Tatsache, dass die Distyrylpyryliumsalze ganz wesentlich tiefer farbig sind als die Distyrylpyridiniumsalze. Bei den auxochromfreien Grundkörpern (V u. X) beträgt der bathochrome Effekt stark $115\text{ m}\mu$, beim Farbsalzpaar mit Dimethylaminogruppen (VIII u. XIII) sogar rund $210\text{ m}\mu$. Dies bedeutet aber, dass das 2,6-Distyrylpyryliumion auf Auxochrome in der Styrylgruppe stärker anspricht als das Distyrylpyridiniumion. Es findet also bei Einführung von Auxochromen in beide Systeme nicht einfach eine parallele Verschiebung der Absorptionsmaxima statt, sondern der Anstieg ist in der Pyryliumreihe steiler als in der Pyridiniumreihe. Es beträgt die bathochrome Wirkung hervorgerufen durch zwei

$\text{CH}_3\text{O}-$	in der Pyridiniumreihe rund	$33\text{ m}\mu$, in der Pyryliumreihe rund	$65\text{ m}\mu$
$\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{O}- \\ \diagdown \text{O}- \end{array}$	in der Pyridiniumreihe rund	$45\text{ m}\mu$, in der Pyryliumreihe rund	$75-80\text{ m}\mu$
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-$	in der Pyridiniumreihe rund	$140\text{ m}\mu$, in der Pyryliumreihe rund	$230\text{ m}\mu$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-$	in der Pyridiniumreihe rund	$145\text{ m}\mu$, in der Pyryliumreihe rund	$240\text{ m}\mu$

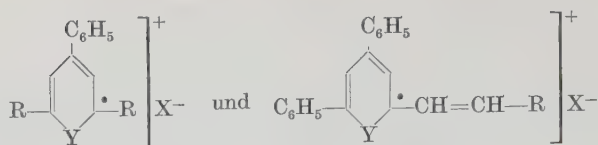
Wir stoßen hier auf ein wichtiges Problem, nämlich auf die Frage nach der Auxochromempfindlichkeit eines Systems, ein Problem, das noch nicht wirklich umfassend bearbeitet worden ist.

Die Farbsalze XIIIa und XIIIb haben wir dargestellt, um die breite Variationsmöglichkeit in der Methode des Umsatzes der Distyrylpyryliumsalze mit primären Aminen wenigstens anzudeuten. Tatsächlich gelingen solche Umsetzungen aber mit allen nicht zu schwach basischen primären Aminen, vorausgesetzt, dass diese keine Gruppen enthalten, die zu andersartigen Reaktionen Anlass geben. Dass die Gruppen $-\text{NC}_2\text{H}_5-$ (XIIIb mit $\lambda_{\text{max}} 510\text{ m}\mu$) und $-\text{NC}_6\text{H}_5-$ (XIII mit $\lambda_{\text{max}} 514-16\text{ m}\mu$) stärker farbvertiefend wirken als $-\text{NCH}_3-$ (XIIIa mit $\lambda_{\text{max}} 506-508\text{ m}\mu$) findet sich auch hier bestätigt. Es ist dies eine dem Farchemiker so geläufige Regel, dass sie meist als selbstverständlich hingenommen wird. Und doch ist diese Beziehung theoretisch keineswegs völlig abgeklärt; es soll aber an dieser Stelle auf dieses Problem nicht näher eingegangen werden.

Zur Ermittlung des optischen Einflusses der zweiten Styrylgruppe wäre es wünschenswert gewesen, die Monostyrylverbindungen



zu synthetisieren. Dazu wäre aber 2-Methyl-4-phenyl-pyryliumsalz als Ausgangsmaterial benötigt worden. Dieses Pyryliumsalz ist aber bisher noch nicht zugänglich. Dagegen konnten wir die Typen



zum Vergleich heranziehen und so die Hauptfragen beantworten.

Mit Verbindungen des ersten Typus beschäftigt sich eine von *R. Wizinger & S. Broccard-Losinger* durchgeführte Untersuchung¹⁾. Die für unsere Fragestellung interessierenden Vergleichssubstanzen besitzen folgende Lösungsfarben (a) und Absorptionsmaxima (b)²⁾:

R	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{R}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-\text{R} \\ \\ \text{O} \end{array} \cdot \right]^+ \text{ClO}_4^-$		$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{R}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \cdot \right]^+ \text{ClO}_4^-$	
	a	b	a	b
C ₆ H ₅ —	hellgelb	410 mμ	farblos	311 mμ
CH ₃ O—C ₆ H ₄ — .	gelborange	478 „	farblos	360 „
(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄ —	grün	615 „	orange	453 „

Auch hier tritt sofort deutlich in Erscheinung, dass die Pyrylium-salze bei viel längeren Wellen absorbieren als die Pyridiniumsalze, was besonders beim Farbsalzpaar mit Dimethylaminogruppen in den subjektiven Farben (grün, bzw. orange) sinnfällig wird. Der Unterschied bei den beiden Anfangsgliedern beträgt rund 100 mμ, beim Farbsalzpaar mit Dimethylaminogruppen rund 160 mμ, d. h. auch das Triphenylpyryliumion ist auxochromempfindlicher als das Triphenylpyridiniumion. Der farbvertiefende Einfluss von zwei (CH₃)₂N—erreicht in der Pyridiniumreihe den Betrag von etwas über 140 mμ, in der Pyryliumreihe denjenigen von rund 205 mμ.

Denken wir uns in die angeführten Triarylpyrylium- und -pyridiniumsalze in 2- und 6-Stellung je eine Vinylengruppe eingeführt, so haben wir die analogen Distyrylverbindungen vor uns. Wir können somit die optische Wirkung der beiden —CH=CH-Gruppen bequem erfassen (s. obere Tab. S. 2296).

Aus dieser kleinen Zusammenstellung geht hervor, dass die Salze der Pyridiniumreihe auch auf die Verlängerung des konjugierten Systems schwächer ansprechen als die Salze der Pyryliumreihe und

¹⁾ S. hierzu *Angew. Ch.* **61** 391 (1949); *Sylvia Broccard-Losinger*, Dissertation Zürich 1951 (im Druck).

²⁾ Die Pyryliumsalze wurden wie stets in Eisessig, die Pyridiniumsalze in Alkohol ausgemessen.

erneut tritt ausserdem die geringere Auxochromempfindlichkeit in Erscheinung. Freilich erfahren wir zunächst nur die gesamthafte Wirkung von je zwei symmetrisch angeordneten Vinylengruppen und Auxochromen. Die bathochrome Wirkung der einzelnen Vinylengruppen und Auxochrome können wir erfassen durch Vergleich mit den 2-Styryl-4,6-diphenylverbindungen und den Triarylverbindungen mit nur einem Auxochrom im 2-ständigen Phenylrest.

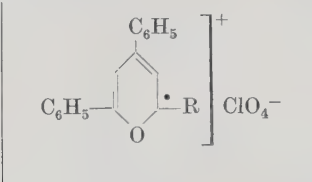
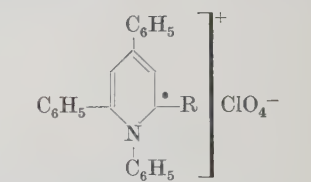
R	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{R}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{C}_6\text{H}_3\text{O}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{R} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]^+ \text{X}^-$		
	a) $n = 0$	b) $n = 1$	$\Delta \text{ b-a}$
C_6H_5-	410 $\text{m}\mu$	492—94 $\text{m}\mu$	rund 83 $\text{m}\mu$
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$	615 „	725 $\text{m}\mu$	110 „

R	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{R}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{R} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]^+ \text{X}^-$		
	a) $n = 0$	b) $n = 1$	$\Delta \text{ b-a}$
C_6H_5-	311 $\text{m}\mu$	375 $\text{m}\mu$	rund 65
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$	453 „	514—16 $\text{m}\mu$	„ 62

R	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_3\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R} \end{array} \right]^+ \text{ClO}_4^-$		$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]^+ \text{ClO}_4^-$	
	Lösungsfarbe	λ_{max}	Lösungsfarbe	λ_{max}
C_6H_5-	orangegelb	458 $\text{m}\mu$	blassgelb	364 $\text{m}\mu$
XV $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-$	blaustichig rot	506 „	goldgelb	405 „
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$.	violettstichig rot	506—08 $\text{m}\mu$	intensiv gelb	400 „
XVI $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$	blaugrün	650 $\text{m}\mu$	blaustichig rot	506—08 $\text{m}\mu$
XVII $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$	blaugrün	660—65 $\text{m}\mu$	XVIII violettstichig rot	518—20 „

Die für unsere Betrachtung interessanten 2-Styryl-4,6-diphenyl-pyrylium- und -pyridiniumsalze sind zu einem Teil schon von W. Dillthey¹⁾, zum andern Teil von R. Wizinger & A. Bellefontaine²⁾ kurz beschrieben worden. Es fehlten aber verschiedentlich noch die Analysen, die Angaben der Lösungsfarben und die Messungen der Absorptionsspektren. Wir haben alle diese Lücken ausgefüllt, so dass jetzt folgende beiden Reihen vervollständigt sind (untere Tab. S. 2296).

Diesen beiden Reihen stellen wir noch die wichtigsten analogen Triarylverbindungen³⁾ gegenüber:

R				
	Lösungsfarbe	$\lambda_{\max}$	Lösungsfarbe	$\lambda_{\max}$
C ₆ H ₅ —	hellgelb	410 m μ	farblos	311 m μ
(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄ — .	violettblau	563 „	orange	453 „

Bei den Monostyrylverbindungen stellen wir fest, dass bei den auxochromfreien Grundkörpern die Differenzen in der Lage der beiden Absorptionsmaxima rund 95 m μ ausmacht. Es beträgt die bathochrome Wirkung hervorgerufen durch

ein CH₃O— in der Pyridiniumreihe rund 35 m μ , in der Pyryliumreihe rund 50 m μ
 ein (CH₃)₂N— in der Pyridiniumreihe rund 142 m μ , in der Pyryliumreihe rund 190 m μ
 ein (C₂H₅)₂N— in der Pyridiniumreihe rund 155 m μ , in der Pyryliumreihe rund 205 m μ

Erneut begegnen wir dem Befund, dass die Pyryliumreihe nicht nur von Anfang an bei längeren Wellen absorbiert, sondern auch auf Auxochrome stärker anspricht.

Die Gegenüberstellung der Triarylpyrylium- und pyridiniumsalze mit den analogen Monostyrylverbindungen ergibt für die Wirkung der ersten Vinylengruppe folgendes: Bei den Grundkörpern der Pyryliumreihe beträgt der „Vinylensprung“ 48 m μ , nach Einführung der Dimethylaminogruppe rund 85 m μ . In der Pyridiniumreihe ist der Vinylensprung bei den Grundkörpern von der gleichen Grössenordnung wie in der Pyryliumreihe, nämlich rund 50 m μ ; er ändert sich aber kaum nach Einführung des Auxochroms —N(CH₃)₂.

Ein gewisses Interesse darf noch folgender Hinweis beanspruchen: Wie soeben erwähnt, hat die erste Vinylengruppe beim Übergang

¹⁾ W. Dillthey & J. Fischer, B. **57**, 1654 (1924).

²⁾ A. Bellefontaine, l. c.

³⁾ R. Wizinger & S. Broccard-Losinger, l. c.

vom Triphenyl- zum Styryl-diphenylpyryliumsalz eine Wirkung von 48 m μ (410 $\rightarrow$ 458 m μ). Das 2,6-Distyryl-4-phenyl-pyryliumsalz zeigt $\lambda_{\max}$ 492—494 m μ ; die zweite symmetrisch angeordnete Vinylengruppe vertieft also nur noch um rund 35 m μ . Das mit der Distyrylverbindung isomere 2-Phenyldivinyl-4,6-diphenyl-pyryliumsalz XVI hat $\lambda_{\max}$ 506 m μ . Bei unsymmetrischer Anordnung hat also die zweite Doppelbindung eine stärkere Wirkung (rund 48 m μ) als bei symmetrischer Anordnung.

Wenn wir, wie oben angedeutet, mit dem vorliegenden Material zwar nicht die optische Wirksamkeit des zweiten Styrylrestes genau erfassen können, so lässt sich doch der vereinte Einfluss der ersten Vinylengruppe und des ersten Auxochroms und derjenige der zweiten Vinylengruppe und des zweiten Auxochroms dartun.

Ausgehend von den Triarylverbindungen ist der bathochrome Effekt bei Einführung des

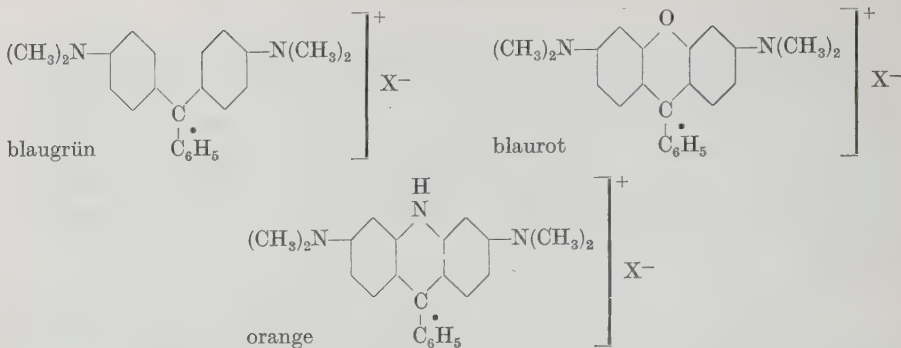
	in der Pyryliumreihe	in der Pyridiniumreihe
1. —N(CH ₃) ₂	rund 153 m μ	rund 142 m μ
2. —N(CH ₃) ₂	„ 52 „	„ 0 „ ¹⁾
1. —CH=CH— u. 1. —N(CH ₃) ₂ . .	„ 240 „	„ 195 „
2. —CH=CH— u. 2. —N(CH ₃) ₂ . .	„ 75 „	„ 10 „

Diese Zahlen zeigen einprägsam, dass in der Pyridinreihe eine zweite Vinylengruppe und ein zweites Auxochrom nur sehr schwach bathochrom wirken; auch in der Pyryliumreihe macht die Wirkung der zweiten Vinylengruppe und des zweiten Auxochroms nur einen Bruchteil derjenigen der ersten aus, ist aber immer noch beachtlich²⁾.

Es erhebt sich nun die Frage nach der Deutung dieser auffallenden Tatsachen. Eine ausführliche Erörterung würde an dieser Stelle zu weit führen. Das Problem ist derart weitgespannt, dass eine besondere zusammenfassende Darstellung wünschenswert erscheint. Es sei nur daran erinnert, dass ganz allgemein in Carbenium- und Azeniumfarbstoffen mit p-ständigen Auxochromen der Orthoringschluss mit —NR— sehr viel stärker hypsochrom wirkt als derjenige mit —O— z. B.:

¹⁾ Die Absorptionsmaxima wurden mit dem *Beckman*'schen Spektrophotometer gemessen. Sie sind häufig ziemlich flach, so dass die angegebenen Werte nicht als absolut quantitativ gelten können. Problemstellung und Schlussfolgerungen werden von diesen relativ kleinen Unsicherheiten aber nicht berührt.

²⁾ Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass es noch erforderlich sein wird, den Einfluss der zweiten Styrylgruppe und des zweiten Auxochroms auf die Intensität der Absorption zu ermitteln. Eine weitere Aufgabe bleibt die Abklärung der Beziehungen zwischen Konstitution und Hydrolysenbeständigkeit.



Diese Erscheinungen gehören in das Gebiet der „Inversion der Auxochrome“¹⁾. In unseren Distyrylverbindungen begegnen wir einem ganz besonders einprägsamen Beispiel. In derartigen Systemen bestehen verschiedene Wege für den Ausgleich der Elektronendichte. Offensichtlich erzwingt die ringschliessende —NR-Gruppe den Ausgleich auf dem kürzeren Wege in grösserem Masse als die —O-Gruppe.

Experimenteller Teil.

Vorbemerkung: Die Pyrylium- und Pyridiniumperchlorate sind durchwegs in Wasser, Äther und Ligroin unlöslich. Löslich sind sie in Eisessig, Alkohol, Aceton und Pyridin. Konz. Schwefelsäure löst die Salze unter Änderung ihrer Farbe auf. Die Pyryliumsalze sind hydrolysenempfindlich und zersetzen sich langsam schon in Alkohol, sind aber in Eisessig beständig.

Bezüglich der Lösungsfarben und Absorptionsmaxima sei auf den theoretischen Teil verwiesen.

N-Methyl-2,6-bis-dimethylaminostyryl-pyridiniumjodid (I). 0,6 g p-Dimethylaminobenzaldehyd und 0,5 g 2,6-Lutidiniumjodmethylat werden in 10 cm³ abs. Äthanol mit 2—3 Tropfen Piperidin versetzt und am Rückfluss 8 Std. erhitzt. Das Kondensationsprodukt wird mit 50 cm³ Äther gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Metallisch glänzende Kriställchen, Smp. 242—44°)

C₂₆H₃₀N₃J Ber. C 61,04 H 5,87% Gef. C 60,99 H 5,66%

N-Methyl-2,4-bis-dimethylaminostyryl-pyridiniumjodid (II). Analog I aus 1,0 g 2,4-Lutidiniumjodmethylat und 1,2 g p-Dimethylaminobenzaldehyd. Feine rote Nadelchen, Smp. 288—290°.

C₂₆H₃₀N₃J Ber. N 8,22% Gef. N 8,37%

1,4-Methyl-2,6-bis-dimethylaminostyryl-pyridiniumjodid (III). Analog I aus 2 g Collidiniumjodmethylat und 2,3 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 40 cm³ absolutem Äthanol und 1 g Piperidin. Rotes Pulver.

C₂₇H₃₂N₃J Ber. J 24,2% Gef. J 23,85%

Kann auch als Perchlorat erhalten werden durch Kondensation des 2,4,6-Trimethylpyryliumperchlorates²⁾ mit Dimethylaminobenzaldehyd und Umsatz des entstandenen Distyrylkörpers mit Methylamin (analog Vorschrift XIIIa).

N-Methyl-2,6-bis-styrylvinylenpyridiniumjodid (IV). Analog I aus 0,5 g 2,6-Lutidiniumjodmethylat und 1 cm³ Zimtaldehyd in 15 cm³ Äthanol. Gelbes Pulver.

C₂₆H₂₄NJ Ber. C 65,54 H 5,03% Gef. C 65,57 H 5,50%

¹⁾ S. hierzu R. Wizinger, J. pr. 157, 129 ff. (1941).

²⁾ A. v. Baeyer & J. Piccard, l. c.

2,6-Distyryl-4-phenyl-pyryliumperchlorat (V). 0,5 g 2,6-Dimethyl-4-phenyl-pyryliumperchlorat mit 10 cm³ Benzaldehyd im Ölbad 30 Min. zum Sieden erhitzen (Temp. des Ölbad 210°). Nach dem Erkalten das Kondensationsprodukt mit ca. 50 cm³ Äther niederschlagen, mit Äther auswaschen und aus Eisessig umkristallisieren. Braunrote Kristalle.

$C_{27}H_{21}O_5Cl$ Ber. C 70,28% H 4,55% Gef. C 70,29% H 4,57%

2,6-Bis-methoxystyryl-4-phenyl-pyryliumperchlorat (VI). Analog V mit Anisaldehyd. Ölbadtemp. 180—190°. Metallisch bläulich schimmernde Kristalle.

$C_{29}H_{25}O_7Cl$ Ber. C 66,79 H 4,79% Gef. 66,69 H 4,84%

2,6-Bis-methyldioxystyryl-4-phenyl-pyryliumperchlorat (VII). Analog V mit 5 g Piperonal. Ölbadtemp. 180—190°. Bläuliche Kristalle.

$C_{29}H_{21}O_9Cl$ Ber. C 63,53 H 3,81% Gef. C 63,57 H 3,95%

2,6-Bis-dimethylaminostyryl-4-phenyl-pyryliumperchlorat (VIII).

Analog V mit 5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd unter Zusatz von 5 cm³ Eisessig. $\frac{3}{4}$ Std. bei 190°. Stahlblaue, glänzende Kristalle.

$C_{31}H_{31}O_5N_2Cl$ Ber. C 68,14 H 5,67% Gef. C 68,09 H 5,58%

2,6-Bis-diäthylaminostyryl-4-phenyl-pyryliumperchlorat (IX). Analog VIII mit Diäthylaminobenzaldehyd. Blaue, metallisch glänzende Kristalle.

$C_{35}H_{39}O_5N_2Cl$ Ber. N 4,64% Gef. N 4,76%

N-Phenyl-2,6-distyryl-4-phenyl-pyridiniumperchlorat (X). 0,5 g Distyryl-phenyl-pyryliumperchlorat (V) mit ca. 5 cm³ reinem Anilin in 20 cm³ Äthanol $\frac{1}{2}$ Std. auf dem Wasserbad erwärmen. Nach dem Erkalten das Pyridiniumsalz mit 50 cm³ Äther niederschlagen, mit Äther waschen und aus Alkohol umkristallisieren: Gelbe Kristalle.

$C_{33}H_{26}O_4NCl$ Ber. N 2,62% Gef. N 2,88%

N-Phenyl-2,6-bis-methoxystyryl-4-phenyl-pyridiniumperchlorat (XI). Analog X aus Bis-methoxystyryl-pyryliumperchlorat (VI). Gelborange Kristalle.

$C_{35}H_{30}O_6NCl$ Ber. C 70,47 H 5,03% Gef. C 70,50 H 4,89%

N-Phenyl-2,6-bis-methyldioxystyryl-4-phenyl-pyridiniumperchlorat (XII). Analog X aus Bis-methyldioxystyryl-phenyl-pyryliumperchlorat (VII). Gelborange Kristalle.

$C_{35}H_{26}O_8NCl$ Ber. C 67,31 H 4,17% Gef. C 67,48 H 4,29%

N-Phenyl-2,6-bis-dimethylaminostyryl-4-phenyl-pyridiniumperchlorat (XIII). Analog X aus Bis-dimethylaminostyryl-phenyl-pyryliumperchlorat (VIII). Rote Kristalle.

$C_{37}H_{36}O_4N_3Cl$ Ber. N 6,71% Gef. N 6,95%

N-Methyl-2,6-bis-dimethylaminostyryl-4-phenyl-pyryliumperchlorat (XIIIa). Analog X aus Bis-dimethylaminostyryl-phenyl-pyryliumperchlorat (VIII) und 20 cm³ 33-proz. alkoholischer Lösung von Methylamin. Rote Kristalle.

$C_{32}H_{34}O_4N_3Cl$ Ber. C 68,69 H 6,08 N 7,51%
Gef. „ 68,70 „ 5,74 „ 7,70%

N-Äthyl-2,6-bis-dimethylaminostyryl-4-phenyl-pyryliumperchlorat (XIIIb). Analog XIIIa mit alkoholischer 33-proz. Lösung von Äthylamin. Rote Kristalle.

$C_{33}H_{36}O_4N_3Cl$ Ber. N 7,31% Gef. N 7,31%

N-Phenyl-2,6-bis-diäthylaminostyryl-4-phenyl-pyridiniumperchlorat (XIV). Analog X aus Bis-diäthylaminostyrylpyryliumperchlorat (IX). Rote Kristalle.

4,6-Diphenyl-2-styrylvinylen-pyryliumchlorat¹⁾ (XV). 1 g 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat, 10 cm³ Acetanhydrid und 0,7 cm³ frisch dest. Zimtaldehyd

¹⁾ Von W. Dilthey & J. Fischer, l. c. als Eisenchloriddoppelsalz beschrieben, ohne Farbangebe.

1 Std. auf 120° erhitzen. Nach dem Erkalten mit 20 cm³ Äthanol verdünnen und mit 20-proz. Perchlorsäure das Salz fällen. Umkristallisation aus Eisessig. Blauviolette Kristalle.

$C_{27}H_{21}O_5Cl$ Ber. C 70,44 H 4,57% Gef. C 70,45 H 4,64%

2-Dimethylaminostyryl-4,6-diphenyl-pyryliumperchlorat (XVI). 0,77 g 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumsulfoacetat und 0,3 g p-Dimethylaminobenzaldehyd 20 Min. in 30 cm³ Eisessig zum Sieden erhitzen. Mit 20-proz. Perchlorsäure das Salz fällen. Umkristallisation aus Eisessig. Violette, metallisch glänzende Nadeln.

$C_{27}H_{24}O_5NCl$ Ber. C 67,93 H 5,03% Gef. C 67,91 H 5,12%

2-Diäthylaminostyryl-4,6-diphenyl-pyryliumperchlorat (XVII). Analog XVI mit 0,36 g p-Diäthylaminobenzaldehyd. Violette, metallisch schimmernde Kristalle.

$C_{29}H_{28}O_5NCl$ Ber. C 70,88 H 5,75% Gef. C 70,99 H 5,75%

N-Phenyl-2-diäthylaminostyryl-4,6-diphenyl-pyridiniumperchlorat (XVIII). Analog X aus XVII. Lange, rote Nadelchen.

$C_{35}H_{33}O_4N_2Cl$ Ber. C 72,41 H 5,69% Gef. C 72,26 H 5,63%

Zusammenfassung.

Eine Anzahl 2,6-Distyrylpyryliumverbindungen werden synthetisiert und durch Umsatz mit primären Aminen in Distyrylpyridiniumsalze übergeführt. Unter Heranziehung geeigneter Vergleichssubstanzen werden einige Regeln über Konstitution und Farbe abgeleitet. Das Hauptergebnis ist, dass in den Pyryliumsalzen die zweite Styrylgruppe einen nur mässig starken, in den Pyridiniumsalzen sogar nur einen sehr schwachen bathochromen Einfluss ausübt.

Curriculum vitae

Am 27. August 1920 wurde ich, *Carlo Goffredo Wagner* als Sohn des Ing. Karl Wagner und seiner Ehefrau Elsa Wagner geb. Wyssling in Bodio (Kt. Tessin) geboren. Ich bin Bürger von Walliswil-Wangen im Kanton Bern. Mit 4 Jahren kam ich mit meinen Eltern nach Vado-Ligure an der italienischen Riviera und absolvierte dort die ersten 2 Schuljahre in einer Privatschule. Im Jahre 1929 liess sich mein Vater mit seiner Familie in Riehen bei Basel nieder. Hier besuchte ich noch 2 Primarschulklassen und absolvierte hierauf das math. naturwissenschaftliche Gymnasium mit einer Unterbrechung von einem halben Jahre (1935), das ich im „Institut auf dem Rosenberg“ in St. Gallen verbrachte.

Im Frühjahr 1940 bestand ich die Kantonale Matura Typus C und immatrikulierte mich hierauf an der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel. Mein Chemiestudium wurde mehrfach unterbrochen durch Militärdienst und durch Übernahme von Vikariaten an den hiesigen Realschulen. Im Sommer 1945 arbeitete ich während 3 Monaten als Volontär im wissenschaftlich-pharmazeutischen Laboratorium der Firma Gaba AG., Basel. Nacheinander bestand ich die Examina in Physik (Prof. Wehrli), anorg. Chemie (Prof. Erlenmeyer), Mineralogie (Prof. M. Reinhardt), physik. Chemie (Prof. Kuhn) und org. Chemie (Prof. Erlenmeyer). Daneben besuchte ich die Vorlesungen und Praktika in Botanik und hörte nationalökonomische Vorlesungen bei den Herren Proff. Wagner und Salin.

Im Wintersemester 1946/47 begann ich mit meiner Dissertation über Distyrylpyrylium- und Distyrylpyridinium-Salze unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger.

Am 8. November 1949 bestand ich das Doktorexamen mit dem Prädikat „cum laude“.

